

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НАНОУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОГНЕУПОРОВ

Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю., Старолат Е.Е., Панасенко М.А., Рожко И.Н., Дудник Ю.П., Савина С.А.

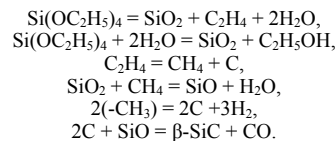
НТУ«Харьковский политехнический институт», Харьков, ул. Фрунзе, 21, 61002, sgd@kpi.kharkov.ua

Главные результаты фундаментальных исследований и наиболее важные достижения последних лет в области физико-химии получения композиционных материалов (КМ) связаны с созданием высоких технологий, позволяющих осуществлять процессы синтеза на наноуровне.

Для синтеза тугоплавких соединений и КМ на их основе все чаще привлекают различные методы, позволяющие регулировать химические процессы структурирования на молекулярном уровне, например, золь-гель процесс и механохимию. Структурная организация твердых тел, находящихся в метастабильном состоянии, процессы которой не подчиняются обычной термодинамикой, происходит не в процессе кристаллизации, а в ходе химических превращений, идущих при температуре намного ниже температуры плавления основного компонента, служащего исходной матрицей для синтеза заданных соединений.

Характерной особенностью методов синтеза нанопропрочненных КМ и огнеупоров наночастицами и нановолокнами β -SiC и α -Si₃N₄ является целенаправленная организация нанореакторов для их синтеза, в которых посредством локальных физических воздействий (температура и давление) удается управлять процессами химических превращений и последующей самоорганизацией радикалов и кластеров в органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, который является прекурсором компонентов для синтеза бескислородных тугоплавких соединений SiC и Si₃N₄ при низких температурах. Установлено, что начало синтеза SiC в системе Si-O₂-C возможно при низких (760 К) температурах при соотношении $P_{\text{co}}/P_{\text{co}_2}=9:1$ и $P_{\text{SiO}}=10^{-19}$. Нанореакторами для синтеза бескислородных соединений являются полости гелевого кластера, полости структуры β -кристобалита, пустоты резитной структуры конденсированной фенолформальдегидной смолы, модифицированной алкоксидом кремния или золей на его основе, а также мезопоры твердого тела при горячем прессовании порошков, модифицированных алкоксидом кремния при измельчении, или при спекании отливок на золь-гель связующих. Механизм низкотемпературного синтеза β -SiC в процессе механоактивации порошков алкоксидом кремния при измельчении и при термообработке гелей на основе алкоксида кремния идентичен.

Механизм создания органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ как в процессе механохимической активации порошков тугоплавких соединений алкоксидом кремния, так и при термообработке гелей из него и синтеза из этого прекурсора наноразмерных частиц β -SiC представлен ниже:



Синтез наночастиц β -SiC и/или наночастиц и нановолокон α -Si₃N₄ рентгенографически и методом электронной микроскопии подтвержден в корундовых покрытиях на самотвердеющем золь-гель связующем для защиты графита от окисления, в горячепрессованных SiC, B₄C и Si₃N₄ материалах на основе механоактивированных порошков бескислородных соединений, модифицированных алкоксидом кремния, и литых Si₃N₄ материалах на золь-гель связующих, гидростатически обжатых перед обжигом в азотной среде, при создании углеграфитовых материалов на органо-неорганическом комплексе $(-\text{CH}_3)-\text{SiO}_2$ -углеродные нанотрубки и при создании стойких к окислению и к шлакам периклазоуглеродистых огнеупоров на нанопропрочненной углеродистой связке, полученной в результате термообработки при температуре 1273 К модифицированной алкоксидом кремния фенолформальдегидной смолы. В зависимости от скорости перемешивания гидролизата в процессе гидролиза и скорости подъема температуры при термообработке образовавшегося кремнеземистого кластера можно достичь при термообработке или полного удаления продуктов деструкции органических компонентов золь-гель композиций или же образования стойкой углеродистой системы в кремнеземистом кластере и соединений внедрения радикалов $(-\text{CH}_3)$ в SiO₂, что способствует созданию органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-\text{SiO}_2$, являющегося прекурсором C и SiO для получения SiC, синтез которого происходит в нанореакторах.